

51

Int. Cl.:

C 01 f, 11/46

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 m, 11/46

Beibehaltung des Eigentums

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 246 818

Aktenzeichen: P 22 46 818.4

Anmeldetag: 23. September 1972

Offenlegungstag: 28. März 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von kristallinem Bariumsulfat großer Teilchengröße

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Metallgesellschaft AG, 6000 Frankfurt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Graßmann, Wolfgang, Dr., 6313 Homberg;
Setz, Hans-Joachim, 4131 Budberg;
Sibbing, Engelbert, Dr., 4130 Moers

DT 2 246 818

METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Frankfurt a.M.
Reuterweg 14

Frankfurt a.M., den 20.9.72

Dr.Ml/HWi

2246818

prov.No. 6 8 6 3 SA

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von
kristallinem Bariumsulfat grosser Teilchengrösse.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur
kontinuierlichen Herstellung von kristallinem Bariumsulfat
großer Teilchengröße durch Fällung. Insbesondere bezieht
sich die Erfindung auf die kontinuierliche Fällung von
kristallinem Bariumsulfat einer mittleren Teilchen-
größe über 2μ .

Bariumsulfat fällt als schwerlösliches Salz beim Zusammen-
bringen von Ba- und SO_4 -Ionen enthaltenden Lösungen sehr
rasch und dementsprechend fein aus. Die Teilchengröße
läßt sich durch Steuerung der Keimbildungs- und Wachstums-
geschwindigkeiten beeinflussen, beispielsweise durch
Variation der Konzentration, Temperatur und Rührgeschwindig-
keit. Auch das Fällungsmittel ist von Einfluß, indem
unter sonst gleichen Fällungsbedingungen mit freier Schwefel-
säure ein grobkörnigerer Niederschlag als mit neutralen
Sulfaten erhalten wird (Ullmann 2. Auflage, Band 2,
Seite 119).

-2-

Man unterscheidet die diskontinuierliche Fällung, bei der eine Komponente im Fällgefäß vorgelegt wird und die kontinuierliche Fällung, bei der beide Fällkomponenten gleichzeitig einem mit Überlauf bzw. Bodenablauf versehenen Fällgefäß zugeführt werden. Das kontinuierliche Verfahren ist technisch und wirtschaftlich dem diskontinuierlichen überlegen.

So ist es bekannt, die Reaktionskomponenten Bariumchloridlösung und Schwefelsäure in das Fällgefäß durch Düsen unter Druck und unter Zirkulation eines Teiles der Reaktionsflüssigkeit einzuführen, um ein möglichst feinteiliges und gleichmässiges Bariumsulfat z.B. für den Verschnitt von TiO_2 zu gewinnen (US-PS 2 313 844). Weiterhin ist es bekannt, die Korngrösse von Bariumsulfat, das kontinuierlich durch Zusammenführen von Bariumsalz- und Sulfatlösungen gefällt wird, dadurch zu beeinflussen, daß die Entfernung der Einlaufstellen der beiden Lösungen im Fällgefäß variabel gestaltet ist. Bei im übrigen vorgegebenen Fällungsbedingungen werden sehr feine Niederschläge erzielt, wenn beide Lösungen in der Nähe des Zentrums des gerührten Fällgefäßes zugeführt werden. Stärkere Korngrößen werden erzielt, wenn beide Lösungen im größtmöglichen Abstand in das Fällgefäß einlaufen. Bei diesem Vorschlag handelt es sich um die Herstellung von Bariumsulfat für den Einsatz in fotografischen Papieren (US-PS 2 358 050). Nach einem weiteren bekannten Vorschlag zur kontinuierlichen Kristallisation von Bariumsulfat unter Fällung mit Bariumchlorid aus Sulfatlösung wird gleichzeitig mit der kontinuierlichen Einführung der Lösungen der beiden Fällungskomponenten auch ein Teil der Reaktionsflüssigkeit in das Fällgefäß zurückgeführt und die Zirkulation dieser Flüssigkeit mengenmäßig entsprechend den Formen und Größen der Kristalle, die man zu erhalten wünscht, geregelt (DT-PS 869 934).

409813/0696

-3-

Die Vorveröffentlichungen zeigen verschiedene Möglichkeiten der Ausgestaltung der kontinuierlichen Fällung mit dem Ziel, entweder die Feinheit und Gleichmässigkeit des Fällungsproduktes zu erhöhen oder die Form und GröÙe der Kristalle zu beeinflussen. Den Vorveröffentlichungen ist jedoch nicht zu entnehmen, wie Bariumsulfat bestimmter KorngröÙe über 2μ kontinuierlich hergestellt werden kann.

GroÙtechnisch werden üblicherweise die gröÙeren Blanc fixe-Sorten (sog. mattes Blanc fixe, wie es für die Herstellung matter Fotopapiere verwendet wird) diskontinuierlich hergestellt, ganz im Gegensatz zu den feineren Sorten, die kontinuierlich gefällt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein synthetisches Bariumsulfat mit jeweils vorher bestimmter, gleichmässiger und über 2μ liegender mittlerer TeilchengröÙe in einem kontinuierlichen Verfahren herzustellen. Hierzu geht die Erfindung aus von an sich bekannten Verfahren zur Herstellung von BaSO_4 durch Fällung von Bariumchloridlösung mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme unter Rühren und anschliessendes Filtrieren, Auswaschen, Trocknen und Mahlen des Bariumsulfatniederschlags.

Das Verfahren der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daÙ dem FällgefäÙ bei einer Temperatur zwischen 50° und 80°C unter langsamem Rühren gleichzeitig und kontinuierlich äquimolare Mengen Barium- und Sulfationen und 0,1 bis 2 % Bariumsulfatkeime (bezogen auf durchgesetztes Bariumsulfat) zugeführt werden und Durchsatz- und Rührgeschwindigkeit bei konstant gehaltenem Fällvolumen mit der Maßgabe geregelt werden, daÙ die Bariumsulfatteilchen der angestrebten TeilchengröÙe in den Austrag des Fällgefäßes

409813/0696

-4-

sedimentieren und die kleineren Bariumsulfatteilchen in der oberen Zone des Fällgefäßes verbleiben.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmässigerweise in einem Fällgefäß durchgeführt, das aus einem oberen, mit einer Rühr- und einer Heizvorrichtung versehenen, zylindrischen Teil (Fällungs- und Wachstumszone) besteht und einem sich kegelförmig verjüngenden unteren Teil, an dessen Ende die Fällung abgezogen wird.

Es ist für das erfindungsgemäße Verfahren kritisch, daß die Lösungen der Reaktanten in äquimolaren Mengen zur Fällungsreaktion gebracht werden. Jeder Überschuß der einen oder anderen Fällungskomponente läßt weder Teilchen einer Größe über 2μ erzielen noch führen derartige Bedingungen zu regulären geometrischen Formen der Bariumsulfatkristalle. Das klare Filtrat der Fällung darf daher bei der Kontrolle weder mit Bariumchlorid- noch mit Schwefelsäurezusatz eine Trübung zeigen.

In dem erfindungsgemässen Verfahren wird die Fällung des Bariumions mit Schwefelsäure vorgenommen. Dabei wird zweckmässig verdünnte Schwefelsäure mit einem H_2SO_4 -Gehalt von 2 bis 12 %, vorzugsweise 6 %, verwendet. Es ist wesentlich, daß die verdünnte Schwefelsäure kein Schwefeldioxid enthält, da dies der Entwicklung großer Bariumsulfatkristalle entgegenwirkt. Erforderlichenfalls muß daher die für die Verdünnung vorgesehene konzentrierte Schwefelsäure durch Hindurchleiten von Luft SO_2 -frei gemacht werden.

-5-

409813/0696

Als Barium enthaltende Komponente wird Bariumchlorid mit einem BaCl_2 -Gehalt von 2 bis 12 %, vorzugsweise 7 bis 9 %, verwendet. Insbesondere wird das erfindungsgemässe Verfahren mit einer 8 % Bariumchlorid enthaltenden Lösung durchgeführt.

Um eine gute Reproduzierbarkeit der jeweils angestrebten Teilchengrösse des Bariumsulfats zu gewährleisten, wird in dem erfindungsgemässen Verfahren in der Bariumchloridlösung ein ganz bestimmter Gehalt an Bariumsulfatkeimen im Bereich zwischen 0,1 und 2 %, bezogen auf durchgesetztes BaSO_4 , eingestellt.

Zur Vermeidung anderer Fremdkeime in der Bariumchloridlösung ist es zweckmässig, daß diese vor ihrer Verwendung längere Zeit und mindestens 24 Stunden ruhig gestanden hat, damit der Gehalt an nichtvermeidbaren Fremdkeimen auf ein Minimum beschränkt bleibt, welches bei der gezielten Keimzugabe keinen Einfluß ausübt. Die Bariumsulfatkeime werden in der Bariumchloridlösung zweckmässig in der Weise erzielt, daß der Bariumchloridlösung kontinuierlich vor Erreichung des Fällgefäßes einprozentige Schwefelsäure in solcher Menge zugesetzt wird, daß das am Auslauf des Fällgefäßes abgezogene kristalline Bariumsulfat nach der Trocknung und Mahlung die gewünschte mittlere Teilchengrösse aufweist. Bei einer Arbeitsweise gemäß dem Verfahren der Erfindung wird je nach der angestrebten Teilchengrösse eine BaSO_4 -Keimmenge zwischen 0,1 und 2 %, bezogen auf durchgesetztes BaSO_4 , benötigt.

Als Schnelltestmethode für die Bestimmung der Teilchengrösse während der Fällung eignet sich die Luftdurchlässigkeitsmethode nach Blaine, nachdem zuvor die Beziehung der mittleren Teilchengrößen nach Andreasen (DIN 66 115) zu den nach Blaine bestimmten Durchströmzeiten von Luft ermittelt worden ist.

Die Lösungen der beiden Reaktanten, d.h. die verdünnte Schwefelsäure und die Bariumsulfatkeime enthaltende Bariumchloridlösung, werden dem Fällgefäß von oben zweckmäßig in größtmöglichem Abstand voneinander zugeführt. Auf diese Weise werden sie weitestgehend verdünnt zueinandergeführt, und die Fällung wird auf dem bereits in der Flüssigkeit des Fällgefäßes vorhandenen Bariumsulfat langsam und stetig bewirkt.

Um eine gute Vermischung der beiden zulaufenden Lösungen mit der bereits vorliegenden Suspension zu bewirken, wird gerührt und zwar erfolgt die Rührung in der oberen Hälfte des Fällgefäßes mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 bis 15 Umdrehungen/min. Dadurch wird das ungestörte Kristallwachstum unterstützt, während bei schneller Rührung kleinere und ungleichmässige Kristalle resultieren. Außerdem können jeweils die größten Teilchen, welche die angestrebte Teilchengröße erreicht haben, in den kegelförmigen und unbewegteren Teil des Fällgefäßes sedimentieren.

Für die Erreichung der angestrebten Teilchengröße ist weiterhin die Durchsatzgeschwindigkeit bzw. die Verweilzeit von ausschlaggebender Bedeutung. Die bei dem Verfahren gemäß der Erfindung angestrebten Teilchen im Korngrößenbereich über 2μ entstehen überwiegend nicht direkt durch Fällung der zugegebenen Ba- und SO_4 -Ionen auf den mit der BaCl_2 -Lösung eingebrachten BaSO_4 -Keimen und den in der Suspension bereits vorliegenden BaSO_4 -Kristallen. Vielmehr entstehen sie durch Umkristallisation des BaSO_4 in der salzsauren Lösung, die bei der Reaktion $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2 \text{HCl}$ anfällt. Die Durchsatzgeschwindigkeit muß daher so niedrig bzw. die Verweilzeit des gefällten Bariumsulfats in dem Fällgefäß muß so groß sein, daß die Teilchen genügend Zeit haben, in der auf 50 bis 80°C erwärmten, salzsauren

-7-

Reaktionslösung bis zu der unter den übrigen Herstellungsbedingungen erreichbaren bzw. der mittels Keimzugabe jeweils angestrebten gewünschten Teilchengröße zu wachsen.

Wenn Fällvolumen und Fällgeschwindigkeit so aufeinander abgestimmt sind, daß eine Verweilzeit von 30 min gewährleistet ist und keimfreie Lösungen eingesetzt werden, können mittlere Teilchengrößen bis 25μ erreicht werden. Die Herabsetzung dieser Teilchengröße bzw. die gezielte Einstellung auf die jeweils gewünschte erfolgt erfindungsgemäss durch die Zuführung von BaSO_4 -Keimen in geeigneter Menge.

Die Abzugsgeschwindigkeit der sedimentierten Suspension wird so gewählt, daß das Fällvolumen jederzeit konstant bleibt.

Die abgezogene Kristallsuspension wird in an sich bekannter Weise filtriert, gewaschen und bei 110°C getrocknet. Durch eine leichte Mahlung können gegebenenfalls vorhandene Kristallagglomerate beseitigt werden. Vorteilhafterweise kann der gewaschene und wieder angeschlammte Niederschlag aber auch einer Sprühtrocknung unterzogen werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren weist Vorteile auf. Es werden in einer kontinuierlichen Arbeitsweise durch Fällung Bariumsulfatkristalle isometrischer Kristalltracht erzielt und es werden relativ große Kristalle gewählter und vorherbestimmbarer mittlerer Teilchengröße geschaffen. Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten großen Bariumsulfatkristalle finden z.B. Verwendung als Trübungsmittel für transluzente Kunststoffe, wobei sie bei hoher Lichtdurchlässigkeit eine starke Lichtstreuung bewirken.

-8-

409813/0696

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Es wird ein Fällgefäß mit einem oberen zylindrischen Teil und einem unteren kegelförmigen Teil verwendet. Das Verhältnis Durchmesser zur Höhe beträgt bei dem oberen zylindrischen Teil etwa 1:1, bei dem unteren kegelförmigen Teil etwa 2:1 bis 1:1. Das Gefäß wird in der oberen Hälfte des zylindrischen Teils mit einer Rührgeschwindigkeit von etwa 10 bis 15 Umdrehungen/Minute gerührt. In einem derartigen Fällgefäß von 200 l Inhalt werden stündlich 300 l Bariumchloridlösung mit 70 g Bariumchlorid/Liter, welcher auf dem Wege vom Vorratsbehälter zum Fällgefäß pro Stunde 4 Liter 1%ige Schwefelsäure zudosiert werden und 158 Liter 6%ige Schwefelsäure gleichzeitig und kontinuierlich unter langsamer Rührung (13 Umdrehungen/Minute) zugeführt.

Die Temperatur der Fällungsflüssigkeit wird durch Einleiten von Dampf auf 60° C gehalten. Am unteren Ende des Fällgefäßes werden stündlich 458 l salzsaure Bariumsulfatfällung mit 23,5 kg Bariumsulfat abgezogen. Die Verweilzeit beträgt $200 : 458 = 0,44$ Stunden = 26 Minuten.

Die Fällung wird in einem Wascheindicker gewaschen, auf einem Drehfilter abgesaugt und bei 110°C getrocknet. Der Keimzusatz zur Bariumchloridlösung ist so dosiert, daß das getrocknete und noch nicht weiter aufbereitete Bariumsulfat eine Blainezeit von 11 Sekunden ergibt, entsprechend einer mittleren Teilchengröße nach Andreasen von 13/ μ .

-9-

Wird dieses Produkt durch eine leichte Mahlung von den Agglomeraten befreit, dann wird eine mittlere Teilchengröße von $8,5 \mu$ und mit einer Blaine-Zeit von 22 Sekunden erhalten.

Ohne Keimzusatz fiel unter vorgenannten Bedingungen das Bariumsulfat in einer Teilchengröße nach Andreasen von 15μ an und ergab bei einem Porenvolumen von 50 % eine Durchströmzeit nach Blaine von 8 Sekunden.

Beispiel 2

Es wurde entsprechend der Arbeitsweise wie in Beispiel 1 vorgegangen. Jedoch wurden der dem Fällgefäß stündlich zugeführten Lösung von 300 l Bariumchlorid pro Stunde 10 l einprozentige Schwefelsäure zudosiert. Es wurde ein Niederschlag mit einer mittleren Teilchengröße nach Andreasen von 7μ erhalten, entsprechend einer Blaine-Zeit von 27 Sekunden. Nach Beseitigung der Kristallagglomerate in einer leichten Mahlung wurden Teilchen einer mittleren Teilchengröße von $4,5 \mu$ und einer Blaine-Zeit von 36 Sekunden erhalten.

Beispiel 3

In einem gemäß Beispiel 1 ausgebildeten Fällgefäß von 1 l Inhalt werden stündlich 2705 ml Bariumchloridlösung mit 120 g Bariumchlorid/l, welcher auf dem Wege vom Vorratsbehälter zum Fällgefäß pro Stunde 67 ml 1%ige Schwefelsäure zudosiert werden und 1295 ml 12%ige Schwefelsäure gleichzeitig und kontinuierlich unter langsamer Rührung (13 Umdrehungen/min) zugeführt.

409813/0696

-10-

-10-

Die Temperatur der Fällungsflüssigkeit wird durch Einleiten von Dampf auf 50°C gehalten. Am unteren Ende des Fällgefäßes werden stündlich 4 l salzsaure Bariumsulfatfällung abgezogen. Die Verweilzeit beträgt $1:4 = 0,25$ Stunden = 15 Minuten.

Die Fällung wird gewaschen, abgesaugt und bei 110°C getrocknet. Der Keimzusatz zur Bariumchloridlösung ($0,4\%$ BaSO_4 , bezogen auf durchgesetztes Bariumsulfat) ist so dosiert, daß das getrocknete Bariumsulfat eine Blaine-Zeit von 37 sec ergibt, entsprechend einer mittleren Teilchengröße nach Andreasen von $4,2\ \mu$. Nach der Mahlung resultiert dann ein Bariumsulfat einer mittleren Teilchengröße von $2,8\ \mu$.

Beispiel 4

In einem gemäß Beispiel 1 ausgebildeten Fällgefäß von 1 l Inhalt werden stündlich 2030 ml Bariumchloridlösung mit 20 g Bariumchlorid/l, welcher auf dem Wege vom Vorratsbehälter zum Fällgefäß pro Stunde 6,6 ml 1%ige Schwefelsäure zudosiert werden, und 970 ml 2%ige Schwefelsäure gleichzeitig und kontinuierlich unter langsamer Rührung (13 Umdrehungen/min) zugeführt.

Die Temperatur der Fällungsflüssigkeit wird durch Einleiten von Dampf auf 70°C gehalten. Am unteren Ende des Fällgefäßes werden stündlich 3 l salzsaure Bariumsulfatfällung abgezogen. Die Verweilzeit beträgt $1:3 = 0,33$ Stunden = 20 Minuten.

Die Fällung wird gewaschen, abgesaugt und bei 110°C getrocknet. Der Keimzusatz zur Bariumchloridlösung ($0,3\%$ BaSO_4 , bezogen auf durchgesetztes Bariumsulfat) ist so dosiert, daß das getrocknete Bariumsulfat eine Blaine-Zeit von 18 sec ergibt, entsprechend einer mittleren Teilchengröße nach Andreasen von $10\ \mu$.

409813/0696

-11-

-11-

Nach der Mahlung resultiert dann ein Bariumsulfat einer mittleren Teilchengrösse von 6,5 μ .

-12-

Patentansprüche

409813/0696

Patentansprüche

- ① Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von kristallinem Bariumsulfat großer Teilchengröße durch Fällung von Bariumchloridlösung mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme unter Rühren und anschließendes Filtrieren, Waschen und Trocknen des Bariumsulfatniederschlages, dadurch gekennzeichnet, daß dem Fällgefäß bei einer Temperatur zwischen 50 und 80°C unter langsamem Rühren gleichzeitig und kontinuierlich äquimolare Mengen Barium- und Sulfationen und 0,1 bis 2 % Bariumsulfatkeime (bezogen auf durchgesetztes Bariumsulfat) zugeführt werden und Durchsatz- und Rührgeschwindigkeit bei konstant gehaltenem Fällvolumen mit der Maßgabe geregelt werden, daß die Bariumsulfatteilchen der angestrebten Teilchengröße in den Austrag des Fällgefäßes sedimentieren und die kleineren Bariumsulfatteilchen in der oberen Zone des Fällgefäßes verbleiben.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 2 bis 12%ige Schwefelsäure verwendet wird.
- 3) Verfahren nach einem oder beiden Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine 2 bis 12%ige Lösung von Bariumchlorid, vorzugsweise 7 bis 9%ige, insbesondere 8%ige Lösung verwendet wird.
- 4) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Bariumchloridlösung mit einem Keimgehalt an Bariumsulfat von 0,1 % bis 2 %, bezogen auf durchgesetztes Bariumsulfat , verwendet wird.

- 5) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen der Reaktanten in größtmöglichem Abstand voneinander von oben in das Fällungsgefäß eingeleitet werden.

409813/0696